

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-137442
(43)Date of publication of application : 30.05.1995

(51)Int. CI. B41M 5/26

(21)Application number : 05-290773 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER
MILLS LTD
(22)Date of filing : 19.11.1993 (72)Inventor : MOTODA MAKOTO
FUNAE HARUYOSHI
FUJITA REI

(54) HEAT-SENSITIVE RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a heat-sensitive recording sheet, which has favorable printability and sticking properties and is excellent in preservability such as resistance to plasticizer, water resistance or the like.

CONSTITUTION: In the heat-sensitive recording sheet concerned, which is prepared by providing a heat-sensitive recording layer on support and protective layer on the surface of the heat-sensitive recording layer, the protective layer is mainly made of water-dispersed high-molecular polymeric material containing high fatty acid metal salt and water-soluble modified polyamine resin, preferably zinc stearate and carboxyl-modified polyamine resin having the nitrogen content of 12-30wt.%. In addition, as the water-dispersed high-molecular polymeric material, one having the specified core-shell structure is employed. Thus, a heat-sensitive recording sheet, which is excellent in printability and matching property to color-developing apparatus and has favorable preservability, is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of
application other than the
examiner's decision of rejection or

Best Available Copy

application converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-137442

(43) 公開日 平成7年(1995)5月30日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	P I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26		6966-2H1	B 4 1 M 5/ 18	1 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平5-290773	(71) 出願人	000005980 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号
(22) 出願日	平成5年(1993)11月19日	(72) 発明者	元田 誠 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	船江 昭芳 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	藤田 玲 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内

(54) 【発明の名称】 感熱記録シート

(57) 【要約】

【目的】 印刷適性、スティッキング性が良好で、耐可塑剤性、耐水性等の保存性に優れた感熱記録シートを提供する事である。

【構成】 支持体上に感熱記録層を設け、その表面に保護層を設けた感熱記録シートの保護層に水分散性高分子重合物を主成分とし、高級脂肪酸金属塩と水溶性変性ポリアミン樹脂を含有させる事で、好ましくはステアリン酸亜鉛とカルボキシル変性ポリアミン樹脂で窒素含有量が12～30重量%のものを使用し、特定のコア-シェル構造の水分散性高分子重合物を主成分として使用する。

【効果】 本発明により印刷適性、発色機器マッチング性に優れ、保存性も良好な感熱記録シートを得る。

(2)

特開平7-137442

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、感熱記録層、保護層を順次積層した感熱記録シートにおいて、該保護層組成物が、水分散性高分子重合物を主成分とし、且つ高級脂肪酸金属塩と水溶性変性ポリアミン樹脂からなることを特徴とする感熱記録シート。

【請求項2】 高級脂肪酸金属塩が、ステアリン酸亜鉛であることを特徴とする請求項1記載の感熱記録シート。

【請求項3】 水溶性変性ポリアミン樹脂が、カルボキシル変性ポリアミン樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の感熱記録シート。

【請求項4】 水溶性変性ポリアミン樹脂が、12～30重量%の窒素含有量を有する樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の感熱記録シート。

【請求項5】 水分散性高分子重合物が、高分子ラテックスをコアとし、水溶性ビニル重合物をシェルの主成分とするコア-シェル構造を有する重合物を主成分とする請求項1～4のいずれか記載の感熱記録シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は感熱記録シートに関し、更に詳しくは、印刷適性が良好で発色機器マッチング性に優れ、白紙部、記録部の保存性も良好な感熱記録シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 昨今、熱により発色する感熱記録シートは、ファクシミリ、ワープロ、プロッター、ラベル用等に広く用いられている。その理由は、印字方式が熱による瞬間的な化学反応により発色画像を得るものであり、装置も小型で記録スピードも速く、騒音、環境汚染も少なく、コストが安い等の利点があるためである。ところが、通常用いられている染料前駆体、酸性物質を発色成分とした感熱記録方式ではトルエン、メチルエチルケトン等の有機溶剤で白紙部分が発色する他、消しゴム、塩化ビニル等の合成樹脂の可塑剤として用いられているフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル等や塗料により発色部分が消えたり、水に濡れた部分が濡れにより発色部が消色する場合がある。又、マジックインキ、蛍光ペン等を用いた場合の発色部の変色、白紙部の発色の問題が発生したり、発色させる場合に熱ヘッドと感熱記録層が粘着するスティッキング現象や熱ヘッドへのカスの蓄積による発色不良が発生する事もある。更に、ラベル用、ATM/C D用等では表層に印刷する場合が多く、表面強度、インキ密着性等の印刷適性が要求される。

【0003】 これらの欠点の内、有機溶剤、薬品等に対する保存安定性を改良する為に通常感熱記録層に用いられる染料前駆体と酸性物質を発色成分とした記録方式に替えて、芳香族イソシアネートとイミノ化合物の発色成

2

分を使用した感熱記録方式も用いられるようになった。(特開昭58-38733号公報、特開昭58-104959号公報等)

【0004】 又、感熱記録層上に水溶性高分子重合物、水分散性高分子重合物を主成分とする保護層を設けて上記の欠点を改良する提案が種々なされている。(特開昭55-95593号公報、特開昭57-188392号公報、特開昭58-122892号公報、特開昭59-1797号公報、特開昭59-45191号公報、特開昭60-115484号公報、特開昭62-42884号公報等)。

【0005】 しかし、これらの水溶性高分子重合物等を保護層に設けた場合でも少量では十分な耐薬品性が得られない為保護層の量を増やす必要から、発色させた場合の濃度が低下し、発色画像が不鮮明になる場合や、耐薬品性は得られるが耐水性に劣る場合、印刷適性に劣ったり熱発色時に問題が発生する場合等の欠点を有し、満足な感熱記録シートは得られなかった。

【0006】

20 【発明が解決しようとする課題】 本発明は、印刷性、発色機器マッチング性が良好で白色度、耐可塑剤性、耐薬品性、耐水性に優れた感熱記録シートを提供する事を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者はこれらの問題を解決すべく鋭意検討した結果、感熱記録シートの保護層として水分散性高分子重合物を主成分とし、高級脂肪酸金属塩と水溶性変性ポリアミン樹脂を含有させる事により、好ましくは高級脂肪酸金属塩がステアリン酸亜鉛であり、水溶性変性ポリアミン樹脂がカルボキシル変性ポリアミン樹脂であり、窒素含有量が12～30重量%である変性ポリアミン樹脂を用いる。

【0008】 更に好ましくは、水分散性高分子重合物が高分子ラテックスをコアとし、水溶性ビニル重合物をシェルの主成分とするコア-シェル構造を有する重合物を用いる事により、印刷適性、発色機器マッチング性が良好で、耐薬品性等の保存性が向上した感熱記録シートが得られる事を見いだした。

【0009】 理由は不明であるが、保護層に高級脂肪酸金属塩を含有させた感熱記録シートは、高湿度の状態で放置した後で印刷する場合、印刷インキと保護層の親和性が劣り、指爪等でこすると簡単にインキが剥がれる様になる。多分、高湿度の状態で置かれる事により感熱記録シート表面への疎水性物質のマイグレーション等によりシート表面とインキとの親和性に劣るようになるが、水溶性変性ポリアミン樹脂を添加する事によりマイグレーションが抑えられ、高湿度環境を経ても表面性の変化がほとんど無い感熱記録シートが得られると予想される。

50 【0010】 特に、カルボキシル変性で窒素含有量が1

(3)

特開平 7-137442

2～30重量%の水溶性変性ポリアミン樹脂の効果が大きい。保護層に高粘度の水溶性高分子重合体（例えば、各種ポリビニルアルコール、澱粉等）を用いると、マイグレーションを抑える効果は有るが、塗液の塗抹適性や、耐水性、耐薬品性、発色機器マッチング性に劣るようになる。

【0011】水分散性高分子重合体、特にコア部が高分子ラテックスであり、シェル部が水溶性ビニル重合体であるコア-シェル構造を有しており、コア部分は比較的軟らかいラテックスを使用しシェル部は比較的硬い重合体を用いた場合、コア部で耐薬品性、耐可塑性、接着強度、耐水性の向上に効果を有し、シェル部で耐スティッキング性の向上とともに、耐薬品性、耐可塑性の向上にも効果を有する為、良好な感熱記録シートが得られる。更に、保護層が2層以上であれば、最上層と下層で特定の範囲の軟化点の重合体を使い分ける事により、特性上で調節が取れる為と考えられる。特に、最上層の保護層に使用する重合体の軟化点が低いと、発色時にスティッキングが発生するし、高すぎると接着強度が劣り印刷適性に問題が発生する。保護層が1層では、水分散性高分子重合体で軟化点が200～350℃のもので、好ましくはコア-シェル構造のものが主成分として使用出来。保護層が2層以上では最上層の主成分として軟化点の範囲が200～350℃の従来公知の水分散性高分子重合体か水溶性高分子重合体も使用出来るが、好ましくは最上層にも1層の場合に使用するコア-シェル構造の特定の水分散性高分子重合体を使用する事により耐可塑性、耐薬品性等が向上する。

【0012】本発明で使用する水分散性高分子重合体やコア部の高分子ラテックスとして、例えば、スチレン-ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル-スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン重合体、イソブレン重合体、ブタジエン重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル重合体、塩化ビニリデン重合体等及びそれらの誘導体が使用される。シェル部として水溶性ビニル重合体とともに上記の疎水性高分子重合体も用いる事も出来る。尚、以下の水溶性ビニル単量体を、コア-シェル構造の水分散性高分子重合体の重合時に使用される高分子ラテックスと予め共重合させておくか、シェル部の重合に用いる事が出来る。

【0013】水溶性ビニル単量体としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド等が挙げられる。

【0014】コア-シェル構造の水分散性高分子重合体は、従来公知の重合法によって得られる。例えば、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過酸化剤を用いる

ラジカル重合、過酸化剤とチオ硫酸ソーダ等の還元剤の併用等で行うレドックス法等が挙げられる。

【0015】本発明で使用するスティッキング防止の為の高級脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸アルミニウム等の炭素数が16以上の脂肪酸の金属塩が挙げられる。その使用量は、保護層の全固形分の1%～40重量%程度が好ましい。多すぎると耐可塑性等の保存性に劣るようになる。

【0016】本発明で使用する水溶性変性ポリアミン樹脂としては、カルボキシル変性、ヒドロキシル変性、イミノ変性等のポリアミン樹脂が挙げられるが、カルボキシル変性ポリアミンであり、窒素含有量が12～30重量%が好ましい。60重量%水溶液の60rpmでの25℃のB型粘度が50cps～500cpsのものが使用される。その使用量は、保護層の全固形分の1%～40重量%である。多すぎると印刷適性向上効果が小さくなる。尚、窒素含有量は全窒素分析計で測定される。

【0017】本発明の感熱記録シートの保護層には、水分散性高分子重合体の他に、従来使用されている水溶性高分子重合体を、本発明の効果を阻害しない程度に併用してもよいが、全保護層の30重量%程度以下が好ましい。保護層には、その他の材料として、カオリン、焼成カオリン、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化ケイ素、タルク、炭酸マグネシウム、酸化チタン等の無機顔料、ポリスチレン、尿素-ホルマリン、ポリアクリル系等の有機顔料、ジアルデヒド系、エポキシ系、ジグリシジル系、ジメチロールウレア、塩化第二鉄、シリコニウム塩等の金属塩、塩化アンモニウム等の架橋剤、パラフィン、ポリエチレン等のワックス類、消泡剤、界面活性剤、紫外線吸収剤等が適宜添加併用される。

【0018】保護層の塗工量は、発色性への影響が殆ど出ない程度に調節されるが、一般には1～10g/m²、好ましくは1～6g/m²を1層が数層に分けて塗工される。

【0019】本発明の感熱記録層に使用される無色、又は淡色の染料前駆体、酸性物質、芳香族イソシアネート化合物、イミノ化合物及び結合剤は従来公知のものが使用される。

【0020】染料前駆体としては、クリスタルバイオレットラクトン、3-インドリノ-3-p-ジメチルアミノフェニル-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-シクロヘキシルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-tert-ブチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-ブチルアニリノフルオラン、2-(N-フェニル-N-エチル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベ

(4)

特開平7-137442

5

ンジルアミノフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-7-シクロヘキシルアミノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-トルイジノフルオラン、3-ビペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチルシクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランが使用される。

【0021】酸性物質としては、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリブチルフェノール)、4, 4'-セカンダリブチリデンジフェノール、4, 4'-(1-メチル-ノルマルヘキシリデン)ジフェノール、4-フェニルフェノール、4-ヒドロキシジフェノール、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、フェニル-4-ヒドロキシベンゾエート、4-ヒドロキシアセトフェノン、サリチル酸アニリド、4, 4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-ベンジリデンジフェノール、4, 4'-チオビス(6-ターシャリブチル-3-メチルフェノール)、4, 4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-エチレンビス(2-メチルフェノール)、4, 4'-シクロヘキシリデンビス(2-イソプロピルフェノール)、2, 2'-ジヒドロキシジフェニル、2, 2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェノール)-シクロヘキサン、2, 2'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ノボラック型フェノール樹脂、ハロゲン化ノボラック型フェノール樹脂、 α -ナフトール、 β -ナフトール、3, 5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、3, 5-ジ- α -メチルベンジルサリチル酸、3-メチル-5-tert-ブチルサリチル酸、フタル酸モノアニリド、パラエトキシ安息香酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロピルオキシジフェニルスルホン、ジ-(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、パラベンジルオキシ安息香酸、パラヒドロキシ安息香酸ベンジルエステルが使用される。

【0022】芳香族イソシアネート化合物としては、2, 6-ジクロロフェニルイソシアネート、p-クロロフェニルイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシ

6

アネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1, 3-ジメチルベンゼン-4, 6-ジイソシアネート、1, 4-ジメチルベンゼン-2, 5-ジイソシアネート、1-メトキシベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、1-メトキシベンゼン-2, 5-ジイソシアネート、1-エトキシベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタリン-1, 4-ジイソシアネート、ナフタレン-1, 3, 7-トリイソシアネート、ビフェニル-2, 4, 4'-トリイソシアネート、4, 4', 4"-トリイソシアネート-2, 5-ジメトキシトリフェニルアミン、p-ジメチルアミノフェニルイソシアネート等がある。これらのイソシアネート基は必要に応じてフェノール類、ラクタム類、オキシム類等との付加化合物であるいわゆるブロックイソシアネートのかたちで用いてもよくジイソシアネートのかたちで用いてもよいがイソシアネート基が全てブロック化されている場合は効果が現れない場合がある。

【0023】イミノ化合物としては、3-イミノインドリン-1-オン、3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラブromoイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4, 5, 6, 7-テトラフルオロイソインドリン-1-オン、3-イミノ-5, 6-ジクロロイソインドリン-1-オン、3-イミノ-4, 5, 7-トリクロロ-6-メトキシイソインドリン-1-オン、1-エトキシ-3-イミノイソインドリン、1, 3-ジイミノイソインドリン、1, 3-ジイミノ-4, 5, 6, 7-テトラクロロインドリン、1, 3-ジイミノ-6-メトキシイソインドリン、1, 3-ジイミノ-6-シアノイソインドリン、1, 3-ジイミノ-4, 7-ジチアゾリル-5, 5, 6, 6-テトラヒドロイソインドリン、1-イミノナフタル酸イミド、1-イミノジフェン酸イミド、1-(5', 6'-ジクロロベンゾチアゾリル-2'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、1-(6'-メチルベンゾチアゾリル-2'-イミノ)-3-イミノイソインドリン、3-イミノ-1-スルホ安息香酸イミド、3-イミノ-1-スルホ-6-クロロ安息香酸イミド、3-イミノ-1-スルホ-5-プロモナフトエ酸イミド、3-イミノ-2-メチル-4, 5, 6, 7-テトラクロロイソインドリン-1-オン等がある。

【0024】感度を向上する目的で、融点が80~140℃程度の有機物、例えば、安息香酸やテレフタル酸のエステル類やナフタレンスルホン酸エステル類、ナフチルエーテル誘導体、アントリルエーテル誘導体、脂肪族エーテル類、その他のフェナントレン、フルオレン等の増感剤が使用出来る。

【0025】結合剤としては、酸化澱粉、リン酸エステル化澱粉、エーテル化澱粉等の澱粉類、ヒドロキシエチ

(5)

特開平7-137442

7

8

ルセルロース、メチレンセルロース、ポリビニルアルコール、スチレン-アクリル、ポリアクリルアミド、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、カゼイン等の水溶性結合剤又はそれらの誘導体、スチレン-ブタジエンラテックス等のラテックス類が使用される。

【0026】感熱記録層に使用される顔料としては、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等が挙げられる。その他、添加剤としてはステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン等のワックス類、ジオクチルスルホコハク酸塩等の湿潤剤、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、さらに界面活性剤、蛍光染料等が用いられる。

【0027】本発明の支持体と感熱記録層の間に発色性向上等の為中間層を設ける場合は、感熱記録層に使用される無機又は有機顔料や中空の有機顔料、結合剤が用いられる。その他、顔料用の分散剤、粘度調節剤、消泡剤等も適宜添加される。

【0028】本発明に用いられる支持体としては、紙が*

(A) 液

3-ジブチルアミノ-N-メチル-7-アニリノフルオラン (図形)	12部
10%ポリビニルアルコール水溶液 (日本合成化学社製: NM11) (図形1)	8部
水	30部

(B) 液

4, 4'-イソプロピリデンジフェノール (図形)	40部
2-ベンジルオキシナフタレン (図形)	40部
ステアリン酸亜鉛 (図形)	20部
10%ポリビニルアルコール水溶液 (NM11) (図形5部)	50部
水	100部

【0031】(A) 液と (B) 液を別々にサンドグライ ンダーにて平均粒子径が約2 μ となるまで分散し、次の※

炭酸カルシウム (白石工業製, Brt15) (図形)	8部
(B) 液	30部
10%ポリビニルアルコール水溶液 (NM11)	40部
(A) 液	12部
水	100部

【0032】〔保護層塗液 (C) の作製〕メタクリル酸 40★でアクリルニトリルを重合して水分散性高分子重合体メチルスチレン-ブタジエンの高分子ラテックス (ガ (L) を得た。 (重合物 (L) の軟化点は235℃)。ラス転移温度、10℃) の存在下にアクリルアミド主体★ 次の配合で保護層塗液 (C) を調整した。

20%重合物 (L) 水分散液	100部
炭酸カルシウム (Brt15) (図形)	2部
20%ステアリン酸亜鉛分散液	5部
70%変性ポリシラン樹脂水溶液 (日本PMC社製PA-622、窒素含有量が22重量%、60℃25℃液の60rpmB型粘度が80cps)	5部
エポキシ系架橋剤 (図形分20%)	2部
水	50部

坪量60g/m²の紙の片面に感熱記録層塗液を図形で 50 6g/m²塗工、乾燥後保護層塗液 (C) を図形で3g

*用いられるが、合成紙、金属箔、ポリエチレン等によるラミネート紙、ポリエチレンテレフタレート等のフィルム、等を単独、あるいは組み合わせたシートを用いる事も出来る。中間層、感熱記録層、保護層の塗工に用いる装置は、エアナイフコーター、グラビアコーター、ロールコーター、ロッドコーター、カーテンコーター、ダイコーター、リップコーター、ブレードコーター、等が用いられる。特に、感熱記録層の下に中間層を設ける場合は紙の抄紙工程で使用されるサイズプレス装置、ゲートロール装置等も用いられる。又、オフセット、シルクスクリーン等の印刷法も用いられる。更に塗工した物の表面平滑性を改良するためにマシンカレンダー、スーパーカレンダー、グロスカレンダー、ブラッシング等が利用される。

【0029】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の部、及び%は重量部、及び重量%を示す。

【0030】実施例1

〔感熱記録層塗液の作製〕

(6)

特開平7-137442

9

10

／m² 塗工、乾燥後スーパーカレンダー処理して本発明の感熱記録シートを得た。

【0033】実施例2

【保護層塗液(D)の作製】メタクリル酸メチル-アクリル

20%重合物(M)水分散液	100部
エポキシ系架橋剤(固形分20%)	2部
炭酸カルシウム(Brl15)(固形)	2部
20%ステアリン酸亜鉛分散液	5部
70%変性ポリアミン樹脂水溶液(日本PMC社製、PA-622)	8部
水	50部

実施例1と同様にして感熱記録層塗液を固形で6g/m² 塗工乾燥後、保護層塗液(D)を固形で3g/m² 塗工乾燥後スーパーカレンダー処理して本発明の感熱記録シートを得た。

【0034】実施例3

実施例1で保護層塗液(C)で用いるステアリン酸亜鉛の代わりにステアリン酸カルシウムを用いる他は同様にして本発明の感熱記録シートを得た。

【0035】実施例4

実施例1で保護層塗液(C)で用いる水溶性変性ポリア※20

【保護層塗液(E)の作製】

10%変性ポリアミン樹脂水溶液(日本合成化学社製、NM-11)	100部
炭酸カルシウム(Brl15)(固形)	5部
水	20部

【0037】実施例6

実施例5で下層の保護層塗液(E)の調整においてポリビニルアルコールの代わりに重合物(L)を用いた以外は実施例5と同様にして感熱記録シートを得た。

【0038】比較例1

実施例1の保護層塗液(C)の水溶性変性ポリアミン樹脂を抜いた以外は同様にして感熱記録シートを得た。

【0039】比較例2

実施例1の保護層塗液(C)のステアリン酸亜鉛を抜いた以外は実施例1と同様にして感熱記録シートを得た。

【0040】比較例3

実施例1の保護層(C)の作製において重合物(L)の代わりにポリビニルアルコール(NM-11)を用いた以外は同様にして感熱記録シートを得た。

【0041】以上、実施例1から6、比較例1から3で得られた感熱記録シートを以下の方法で評価した。評価結果を表1に示す。尚、軟化点は示差熱分析装置、示差走査熱量測定装置にて測定した。表中の単位は℃。

【0042】(熱発色性)大倉電機製発色テスト機でヘッド抵抗2800オームの熱ヘッドを用い、パルス巾が1.2msecで発色させて濃度をマクベス型反射濃度計で測定した。数字の大きい程濃度が高い。

*リニトリルの水分散性高分子重合物(M、軟化点は20℃)を用いた次の配合で保護層塗液(D)を調整した。

※ミン樹脂のPA-622の代わりにPA-625(日本PMC社製、窒素含有量が13重量%、60%25℃液の60rpmB型粘度で300cps)を用いた以外は同様にして本発明の感熱記録シートを得た。

【0036】実施例5

実施例1と同様にして感熱記録層を設けた後下記の保護層塗液(E)を1.5g/m² 塗工乾燥し、保護層塗液(C)を1.5g/m² 塗工乾燥後、スーパーカレンダー処理して本発明の感熱記録シートを得た。

【0043】(印刷適性)感熱記録シートを40℃、90%RHの環境に24時間放置後乾燥し、紫外線硬化インキを用いてRI印刷機(明製作所製)で印刷後硬化させた後金属製へらで表面を引っかけて割れれの程度で評価。

【0044】(スティッキング性)大倉電機製発色テスト機で熱発色性評価時の音と発色させた部分の白抜け、発色部のちじみにより評価した。○：スティッキング無し、△：ややスティッキング有るが使用可、×：スティッキングが大で、使用不可

【0045】(耐可塑性)熱発色させたシートにラップフィルムを3枚重ねて荷重をかけて50℃、90%RHの条件で一昼夜放置する。処理後の発色部を目視で評価した。○：処理前後で差無し、△：処理前後でやや差有り、×：処理前後で差大

【0046】(耐水性)熱発色させたシートを室温の純水中に3分漬け白紙部と発色部を指て3回擦り発色濃度の低下と白紙部を発色させた時の発色濃度を目視で評価。○：殆ど濃度低下が無い、△：やや濃度低下が有るが使用可、×：濃度低下大。

【0047】

【表1】

(7)

特開平7-137442

11

12

実施例 又は比較例	印 適	刷 性	ステイン キング性	熱発色性	保存性	
					可塑剤	水
実施例 1	○	○	○	1. 26	○~△	○
実施例 2	○	○	○	1. 23	△	△
実施例 3	○	○	○~△	1. 22	○~△	○
実施例 4	○~△	○	○	1. 24	○	○
実施例 5	○	○	○	1. 25	○	○~△
実施例 6	○	○	○	1. 26	○	○
比較例 1	×	×	○	1. 27	△	△
比較例 2	○	○	×	1. 23	△	○~△
比較例 3	○	○	△	1. 24	△	×

【0048】

10 色機器マッティング性が良好で耐可塑性、耐水性等の保

【発明の効果】本発明の感熱記録シートは印刷適性、発

存性が優れている。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.